

# 共存鉄がアロフェンのDTA高温部発熱反応におよぼす影響

著者	鈴木 創三
号	253
発行年	1979
URL	<a href="http://hdl.handle.net/10097/16839">http://hdl.handle.net/10097/16839</a>

氏 名 (本籍)                    <sup>すず</sup>鈴                    <sup>き</sup>木                    <sup>そう</sup>創                    <sup>ぞう</sup>三

学 位 の 種 類                    農                    学                    博                    士

学 位 記 番 号                    農 博 第                    2 5 3                    号

学位授与年月日                    昭和 5 5 年                    3 月                    2 5 日

学位授与の要件                    学位規則第 5 条第 1 項 該当

研 究 科 専 攻                    東北大学大学院農学研究科  
(博士課程) 農芸化学専攻

学 位 論 文 題 目                    共存鉄がアロフェンの DTA 高温部  
発熱反応におよぼす影響

論文審査委員 (主 査)

教授 古 坂 澄 石                    教授 大 平 幸 次

教授 庄 子 貞 雄

# 論文内容要旨

## 1. はじめに

アロフェンは、火山灰土壤中に広く分布する非晶質粘土鉱物である。アロフェンの示差熱分析 (DTA) 曲線は、約  $100^{\circ}\text{C}$  に大きな吸熱ピークおよび  $900 \sim 1000^{\circ}\text{C}$  に発熱ピークを示すが、発熱ピーク温度が  $900^{\circ}\text{C}$  以下のアロフェンが報告され、とくに FIELDER (1955) はアロフェン AB を構造の発達度が未熟なアロフェンと推定した。アロフェンの発熱ピーク温度は、飽和塩基の種類や前処理条件によって変化することは報告されているが、土壤中の粘土画分に多量に含まれる鉄がアロフェンの熱的性質に与える影響については研究例がない。アロフェン類似物 (アルミノシリカゲル) の熱的性質の研究および低温化したアロフェンに関する報告中で用いられている実験方法の検討から、アロフェンの発熱ピーク温度は共存する鉄酸化物の影響を受けることが推察された。

本研究は、アロフェンの DTA 曲線高温部発熱反応について、標準的なアロフェンを含む味噌土および鉄に富み風化初期段階にある火山灰土壤の粘土試料を用いて、主としてその温度変化に着目して検討したものである。

## 2. 試料および方法

本研究で用いた試料および方法について述べた。標準試料として用いたアロフェンは味噌土より採取し、各種の鉄鉱物は鉱床産もしくは既往の方法で合成し X 線回折で結晶相を確認した。また、これらに加えて用いた新富士火山灰土壤の粘土試料の鉱物組成は、Na-DCB 処理可溶物とアロフェン (Na-oxalate 処理可溶物) を主成分としている (表-1) ことを、電子顕微鏡観察、化学分析等から明らかにした。

表-1 粘土試料の化学分析値 (対炉乾粘土%)

処理・成分	II A	III A	VII A
Na-DCB			
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	16.4	20.0	17.7
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14.5	10.3	7.6
SiO <sub>2</sub>	5.2	7.3	9.3
計	36.1	37.6	34.6
珪酸比	0.61	1.20	2.07
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>			
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	tr	tr	tr
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.9	2.5	1.4
SiO <sub>2</sub>	1.1	1.2	2.2
計	6.0	3.7	3.6
Na-oxalate			
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.3	0.3	1.0
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14.8	14.5	11.0
SiO <sub>2</sub>	14.4	15.5	13.3
計	29.5	30.3	25.3
珪酸比	1.65	1.81	2.05
NaOH			
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	tr	tr	tr
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	tr	tr	2.6
SiO <sub>2</sub>	0.8	0.6	4.9
計	0.8	0.6	7.5
処理残渣			
H <sub>2</sub> O(+) )	27.4	24.3	17.8

### 3. 共存鉄がアロフェンのDTA高温部発熱反応におよぼす影響

味噌土アロフェンと種々の形態の鉄酸化物との混合もしくは共沈試料を用いて、アロフェンのDTA曲線高温部発熱ピーク温度の変化を検討した。

アロフェンの発熱反応は、ヘマタイト等の鉄の二三酸化物との混合では全く変化せず、鉄水酸化物（ゲータイト、レピドクロサイト、非晶質鉄水酸化物）との混合によって低温化した（図-1）。

非晶質鉄水酸化物と共沈させたアロフェンの発熱ピーク温度は、混合させたアロフェンのそれより低下した。（図-2）。共沈させた鉄は混合させた鉄よりもアロフェンの発熱ピーク温度低下への影響が強力であることが明らかにされた。さらに、共沈pHと低温化の程度についての結果（図-3）をも考慮すると、共沈態の鉄はアロフェンと結合状態にあることが推定された。しかし、アロフェンと共沈させた鉄の影響はNa-DCB処理によって除去されることか

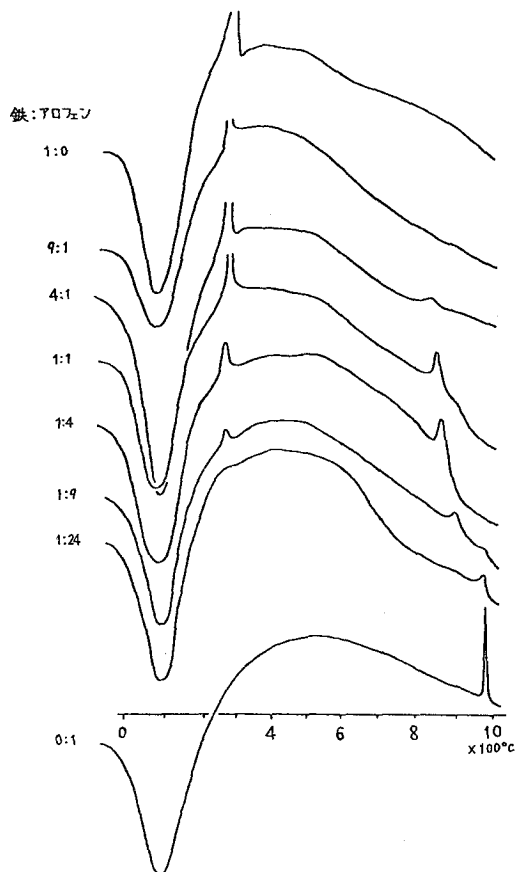


図-1 鉄混合アロフェンのDTA曲線

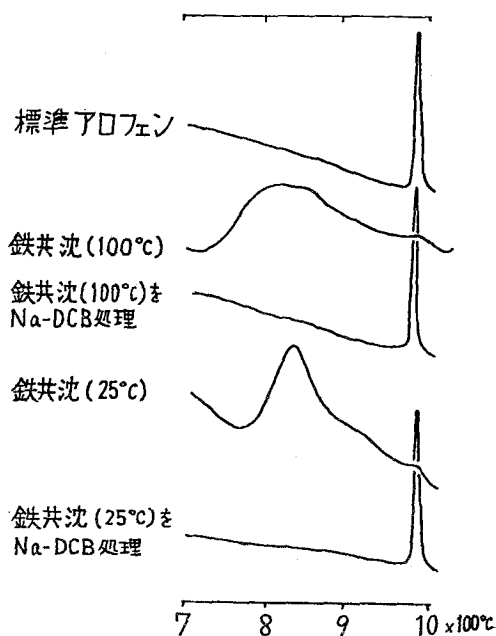


図-2 鉄共沈アロフェンのDTA高温部発熱ピーク

ら、アロフェンの構造内には含まれないことが示された。

鉄による低温化の機構を検討するために高温生成物を検討した。鉄と混合もしくは共沈させたアロフェンは、いずれも発熱反応前にスピネル（標準アロフェンでは非晶質）、発熱反応後にスピネルおよびムライト（標準アロフェンではムライトのみ）の存在が確認された（図-4）。

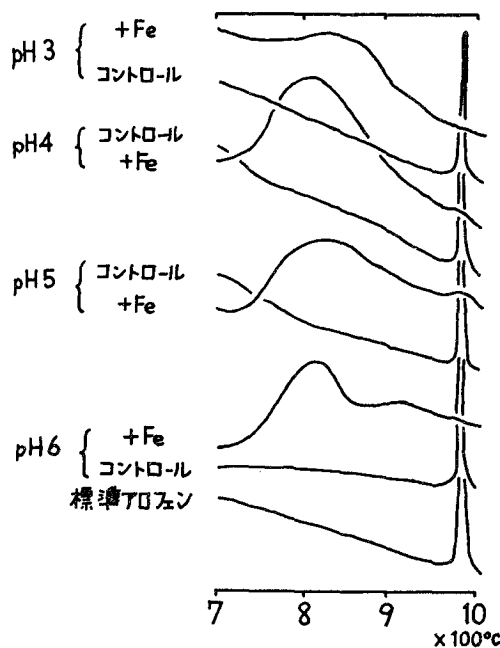


図-3 異なったpHで共沈させた鉄共沈アロフェンのDTA高温部発熱ピーク

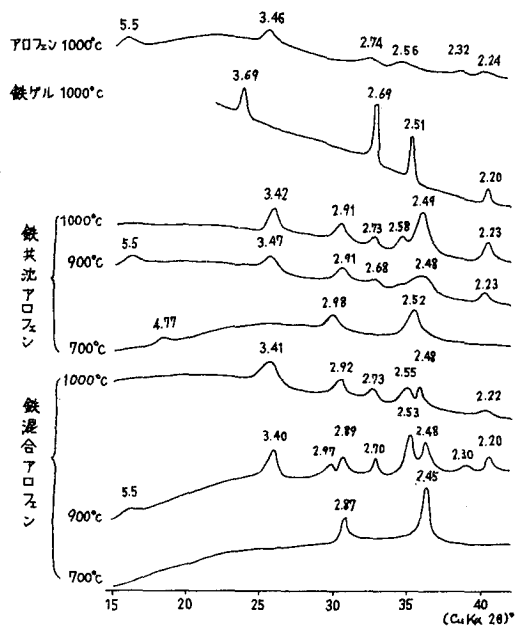


図-4 鉄混合および鉄共沈アロフェンの高温生成物のX線回折図（ピーク上の数値は面間隔を表わすÅ値）

これらの結果から、アロフェンの発熱ピーク温度の低下は、鉄水酸化物の影響下で比較的低温域で生成されるスピネルによって、ムライト生成が促進される作用に由来すると推定した。

#### 4. 新富士火山灰土壌中のアロフェンの熱分析的特性

土壌における鉄-アロフェン共沈物の存在を確認するために、新富士火山灰土壌（表-2）中の粘土試料の熱的性質を検討した。各粘土試料のDTA曲線高温部発熱ピーク温度は900°C以下と低く、この特徴は堆積年代の新しいものほど強かった（図-5）。変法Na-DCB処理では、いずれの試料でもNa-dithionite量の増加にともなってFe、AlおよびSiの溶出量が増え（表-3）、アロフェンの発熱ピークも高温側に移動した（図-6、II Aの例）。この処理により溶出するFeの量とアロフェンの発熱ピーク温度との関係は、AlもしくはSiのそれより高い相関を示した（図-7）。各粘土試料中の鉄とアロフェンの関係を3と同様の方法

表 2 土壤試料の理化学的性質

試料名	層厚 cm	粘土含量 ( $<0.5\mu$ , 対炉乾粘土%)	pH( $H_2O$ )	全炭素含量 (対炉乾粘土%)	年代(年B.P.)
II A	110~120	15.0	6.25	8.2	1150
II AC	120~140	13.5	6.08	5.5	"
II C	140~160	3.5	6.00	2.5	"
III A	160~210	5.5	6.17	3.4	1150~3000
III C	210~225	4.0	6.35	2.6	"
VIII A	270~285	5.0	6.28	1.7	"
VIII C	285~310	1.5	6.10	0.7	"
砂沢層	60~80	13.0	5.75	5.4	3000
富士黒土層	95~	15.0	5.65	10.9	6000~10000

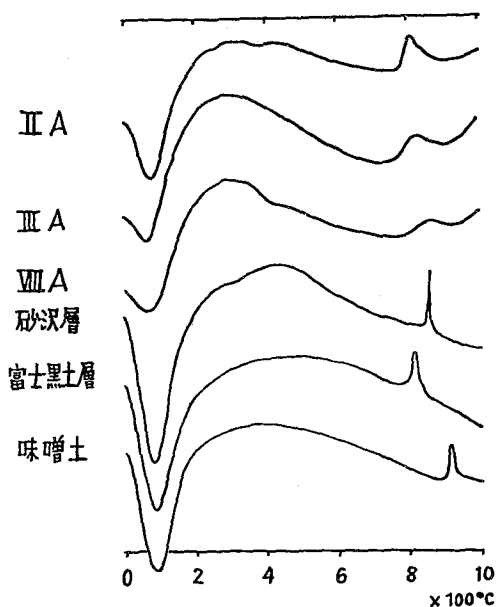


図-5 粘土試料のDTA曲線

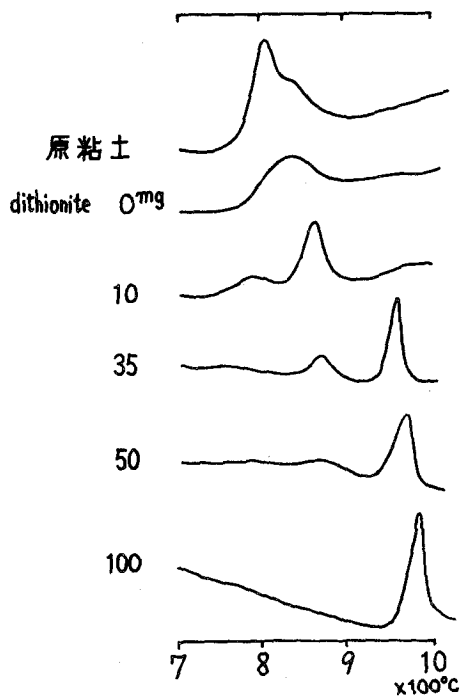


図 6 変法Na-DCB処理したII Aの  
DTA高温部発熱ピーク

表-3 変法Na-DCB処理溶出成分割合  
数値は各成分の常法量(100mg)区  
の溶出量に対する百分率  
( ) 内の数値は常法量区の溶出成  
分含量(対炉乾粘土%)

試料 dithionite	$Fe_2O_3$	$Al_2O_3$	$SiO_2$
II A mg			
0	9.1	64.1	40.4
10	62.2	77.9	53.8
35	95.7	93.8	67.3
50	98.2	97.9	90.4
100	100.0(16.4)	100.0(14.5)	100.0(5.2)
III A			
0	6.0	52.4	32.9
10	54.5	78.6	39.7
35	94.0	94.2	69.9
50	97.0	96.1	83.6
100	100.0(20.0)	100.0(10.3)	100.0(7.3)
VIII A			
0	5.6	51.3	35.5
10	52.5	72.4	38.7
35	93.8	90.8	67.7
50	95.5	93.4	76.3
100	100.0(17.7)	100.6(7.6)	100.0(9.3)

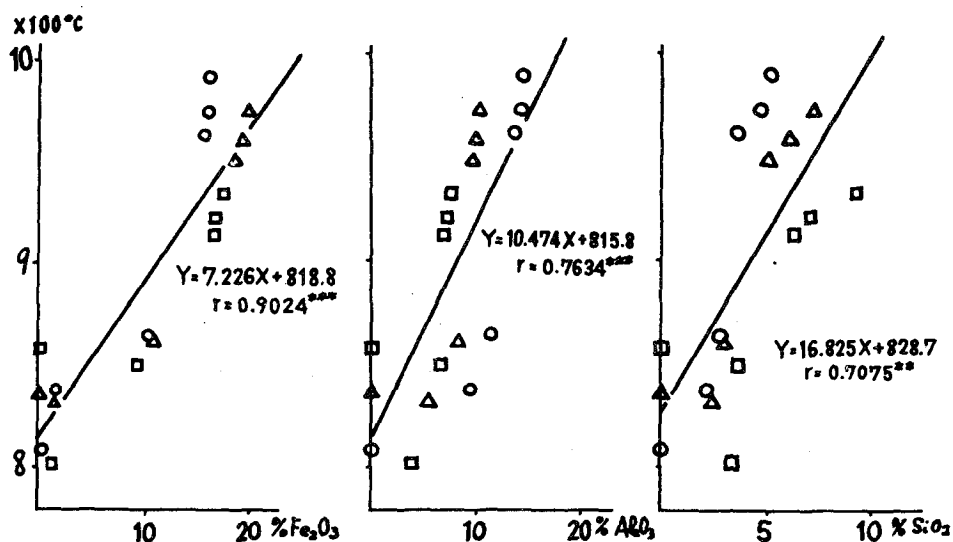


図-7 変法Na-DCB処理溶出成分とアロフェンの発熱ピーク温度の関係

○; II A, △; III A, □; IV A.

で検討した。鉄水酸化物と粘土試料から精製したアロフェンとの共沈物の発熱ピーク温度は粘土試料のそれまで低下したが、両者の混合物ではその温度域までは低下しなかった（図-8）。

これらの結果から、粘土試料中には鉄水酸化物とアロフェンの共沈物が存在することを推定した。さらに、風化過程における鉄とアロフェンの結合様式の変化およびアロフェンA B等の発熱ピーク温度の低いアロフェンについて考察を加えた。

#### 論文発表

Sohzoh SUZUKI and Tsutomu SATOH  
 "Lowering effect of iron on the exothermic peak temperature of allophane"  
 Soil Sci. Plant Nutr., 投稿中。

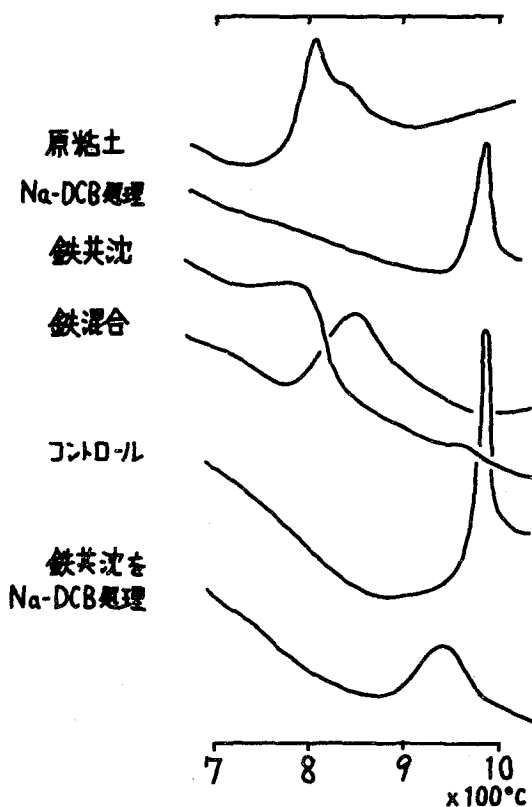


図-8 鉄と混合もしくは共沈させたII AのDTA高温部発熱ピーク

## 審 査 結 果 の 要 旨

アロフェンは火山灰土壤中に広く分布する非晶質粘土鉱物である。標準的アロフェンの示差熱分析曲線（D T A 曲線）は900～1,000℃に特徴的発熱ピークを示すが、標品によっては900℃以下の発熱ピークを示すものがあることが報告されている。

本研究はこの発熱ピーク温度の低下の主原因が共存する鉄によるものであることを明らかにしたものである。先づ標準試料として、味噌土よりアロフェンを分離し、脱鉄処理を行った後、これに非晶質鉄水酸化物を混合ないし共沈させると生成物のD T A 発熱ピークは低下するが、二・三酸化鉄（ヘマタイト）アルミナゲル、珪酸ゲルの混合ないし共沈では低下の起らないこと、その低下は鉄量が増大すると強まること、脱鉄処理によって再び元の温度に戻ることを明らかにした。又共沈アロフェンは発熱反応前にスピネル、反応後にスピネル及びムライトを与えることから、アロフェンの発熱ピーク温度の低下は鉄水酸化物の影響下で比較的低温域で生成されるスピネルによってムライトの生成が促進される作用によることを推定した。

ついで以上の結果を更に確かめるため、鉄に富む玄武岩質新富士火山灰土壌5標品からアロフェン画分を分離し、それらは脱鉄処理の強さに応じてD T A 発熱ピークが高温化すること、脱鉄標品は水酸化鉄との共沈により発熱ピークは再び低下することを確認した。

以上の結果はアロフェンと鉄との関係を解析的に研究したものであり、非晶質粘土の特性解明の上に重要な手がかりを与えたものとして農学博士の称号を与えるにふさわしいと判断した